

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-201370

(43)Date of publication of application : 09.08.1996

(51)Int.Cl.

G01N 31/12

G01N 21/35

G01N 21/47

G01N 25/66

G01N 31/10

(21)Application number : 07-181067

(71)Applicant : SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1995

(72)Inventor : NIIHAMA MASATOSHI
YOSHIDA YOSHINORI

(30)Priority

Priority number : 06312542

Priority date : 22.11.1994

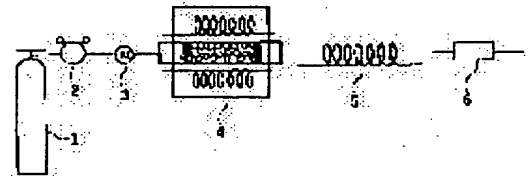
Priority country : JP

(54) MEASURING METHOD FOR TRACE MOISTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To measure the trace moisture in ammonia gas with high accuracy by thermally decomposing the ammonia gas into the decomposed mixed gas constituted of nitrogen, hydrogen, and water with a noble metal catalyst, and measuring the moisture in the decomposed mixed gas.

CONSTITUTION: The ammonia gas from an ammonia gas cylinder 1 is regulated to the prescribed pressure by a pressure reducing valve 2, it is regulated to the prescribed flow, i.e., space velocity in the range of 300-1000hr⁻¹, by a flow indicator 3, and it is introduced into a catalyst tank 4 heated preferably to 600-1000°C and filled with a noble metal catalyst for thermal decomposition. The mixed gas formed into three constituents of nitrogen, hydrogen, and moisture by this thermal decomposition is cooled by a cooling device 5 then guided to a moisture measuring device 6, and the moisture is measured. The noble metal catalyst is not limited in particular, and palladium, ruthenium, or platinum is preferable because it substantially decomposes ammonia completely. The trace moisture of about 1-10ppm in the ammonia gas can be simply and accurately measured.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-201370

(43) 公開日 平成8年(1996)8月9日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G01N 31/12	B			
21/35	A			
21/47	C			
25/66	G			
31/10				

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全4頁)

(21) 出願番号	特願平7-181067	(71) 出願人	000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
(22) 出願日	平成7年(1995)6月22日	(72) 発明者	新濱 正敏 東京都千代田区九段北1丁目13番5号 住 友精化株式会社東京本社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-312542	(72) 発明者	吉田 義則 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住 友精化株式会社第1研究所内
(32) 優先日	平6(1994)11月22日	(74) 代理人	弁理士 安富 康男 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 微量水分の測定方法

(57) 【要約】

0. 1~10ppm程度の微量の水分を含有するアンモニアガス中の微量水分を高い精度で測定する方法を提供する。

【構成】 微量水分を含むアンモニアガスを、貴金属触媒を用いて熱分解し、窒素と水素と水分とからなる分解混合ガスとし、前記分解混合ガス中の水分を測定するアンモニアガス中の微量水分の測定方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 微量水分を含むアンモニアガスを、貴金属触媒を用いて熱分解し、窒素と水素と水分とからなる分解混合ガスとし、前記分解混合ガス中の水分を測定することを特徴とするアンモニアガス中の微量水分の測定方法。

【請求項 2】 微量水分が、0.1～10ppmである請求項 1 記載のアンモニアガス中の微量水分の測定方法。

【請求項 3】 貴金属触媒が、パラジウムである請求項 1 又は 2 記載のアンモニアガス中の微量水分の測定方法。

【請求項 4】 貴金属触媒が、ルテニウムである請求項 1 又は 2 記載のアンモニアガス中の微量水分の測定方法。

【請求項 5】 熱分解の温度が、600～1000℃である請求項 1、2、3 又は 4 記載のアンモニアガス中の微量水分の測定方法。

【請求項 6】 分解混合ガス中の水分測定が、光学式露点計を用いてするものである請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のアンモニアガス中の微量水分の測定方法。

【請求項 7】 分解混合ガス中の水分測定が、赤外線吸収スペクトル法を用いてするものである請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のアンモニアガス中の微量水分の測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体製造分野等において用いられる高純度アンモニアガスの純度測定方法に関し、更に詳しくは、上記アンモニアガスに含まれる微量水分の測定方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、アンモニアガス中に含まれる水分の測定方法としては、ガスクロマトグラフィー法（GC法）、赤外線吸収スペクトル法（FT-IR法）、SEMIスタンダード（SEMI ジャパンスタンダード刊行）等によるアンモニアガス熱分解法等が知られている。

【0003】 GC法は、検出下限界が約10ppmであるので、微量又は極微量の水分の測定には適当ではない。FT-IR法では、NHの吸収ノイズが入るので、OHの伸縮振動に基づく水分の分析に誤差が入り易く、アンモニアガス中に含まれる水分が微量であればある程、分析精度の信頼性に欠ける欠点があった。

【0004】 SEMIスタンダード（SEMI C3、12-94）による方法は、水分を含むアンモニアガスを約950℃に加熱して、ニッケル系触媒を充填した触媒槽に通し、アンモニアを熱分解して窒素と水素に分解したうえで、分解されなかった水分を、露点を計測することにより測定する方法である。

【0005】 しかし、SEMIスタンダードによる方法では、ニッケル系触媒に含まれる酸化ニッケルが水素によって還元され、その結果、生成した水分も同時に測定されるので、元来アンモニアガスに含まれていた水分よりも常に高い水分量を示すこととなる問題があった。従って、現在、特に半導体製造分野で必要とされる高純度アンモニアガス中の0.1～10ppm程度の微量の水分を簡単かつ正確に測定する方法は知られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記に鑑み、0.1～10ppm程度の微量の水分を含有するアンモニアガス中の水分を高い精度で測定する方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、微量水分を含むアンモニアガスを、貴金属触媒を用いて熱分解し、窒素と水素と水分とからなる分解混合ガスとし、前記分解混合ガス中の水分を測定するところにある。貴金属触媒は、本来実質的に酸化物を含むことがないため、上記ニッケル系触媒を用いた場合のように水素還元により水分を生成することがなく、アンモニアガス中に含まれている微量水分のみを測定することができる。

【0008】 以下に、本発明の実施態様を図1を用いて具体的に説明する。アンモニアガスボンベ1を出たアンモニアガスは、減圧弁2によって、0.1～3kg/cm²の所定圧力に調整され、流量指示計3で所定流量、即ち、空間速度（SV）が300～1000hr⁻¹の範囲に調節され、触媒槽4に入る。触媒槽4には、600～1000℃、好ましくは700～1000℃に加熱された貴金属触媒が充填してあり、アンモニアガスは触媒槽4を通過する間に、熱分解される。上記熱分解により、窒素、水素及び水分の3成分となった混合ガスは、冷却装置5で冷却され、水分測定装置6に導かれ、水分が測定される。

【0009】 本発明において用いられる貴金属触媒としては特に限定されず、例えば、パラジウム、ルテニウム、白金、オスミウム、イリジウム、ロジウム等を挙げることができ、なかでも、アンモニアを実質的にすべて分解することから、パラジウム、ルテニウム、白金が好ましい。

【0010】 上記貴金属触媒としてパラジウムを用いる場合は、例えば、パラジウム0.5重量%をアルミナ、シリカ等に担持させたもの等の市販のパラジウム触媒を用いることができる。上記貴金属触媒としてルテニウムを用いる場合は、例えば、ルテニウム0.5重量%をアルミナ、シリカ等に担持させたもの等の市販のルテニウム触媒を用いることができる。

【0011】 上記水分測定装置6は特に限定されず、例えば、水晶発振式水分計、静電容量式水分計、光学式露点計、赤外分光光度計等の公知のものを使用することが

でき、なかでも、測定の簡便さ、正確さ等の見地から、光学式露点計、赤外分光光度計が好ましい。

【0012】本発明は、アンモニアガスを熱分解するときに、ニッケル系触媒に代えて、パラジウム、ルテニウム、白金、オスミウム、イリジウム、ロジウム等の貴金属触媒を用いるので、ニッケル系触媒を用いた場合のように水素還元によってアンモニアガス由来以外の水分を生成することがなく、アンモニアガス中に含まれている水分のみを測定することができる。

【0013】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0014】実施例 1

予め、ガスクロマトグラフィー法により水分含有量を 50 ppm と測定されたアンモニアガスを、加圧精留及び吸着剤による水分除去を交互に数回繰り返して得られた実質的に水分を含まない無水アンモニアガスを用いて 5 倍に希釈し、水分 10 ppm を含むアンモニアガスを調製した。このガスを 0.1 Nl/min (SV=300 hr⁻¹) の流量で、パラジウムを 0.5 重量% 担持させた触媒 20 g を均一充填し、900℃ に加熱した触媒槽に導入した。アンモニアの熱分解を行った後、分解ガスを光学ミラー式露点計に導き分解ガスの露点を測定したところ、-65.7℃ で、水分は 4.8 ppm と計測された。アンモニア分解ガスはその体積が分解前の体積の 2 倍量となることから、アンモニアガス中の水分に換算すると 9.6 ppm となり、高い精度で測定された。

【0015】実施例 2

実施例 1 で用いた水分 10 ppm のアンモニアガスを、無水アンモニアガスにて希釈し、水分 4 ppm を含むアンモニアガスを調製した。このガスを 0.3 Nl/min (SV=900 hr⁻¹) の流量で、ルテニウムを 0.5 重量% 担持させた触媒 25 g を均一充填し、850℃ に加熱した触媒槽に導入した。アンモニアの熱分解を行った後、分解ガスを光学ミラー式露点計に導き分解ガスの露点を測定したところ、-71.7℃ で、水分は 2.0 ppm と計測された。アンモニア分解ガスはその体積が分解前の体積の 2 倍量となることから、アンモニアガス中の水分に換算すると 4.0 ppm であった。

【0016】実施例 3

実施例 1 で用いた水分 10 ppm のアンモニアガスを、無水アンモニアガスにて希釈し、水分 1 ppm を含むアンモニアガスを調製した。このガスを 0.3 Nl/min (SV=900 hr⁻¹) の流量で、ルテニウムを 0.5 重量% 担持させた触媒 28 g を均一充填し、950℃ に加熱した触媒槽に導入した。アンモニアの熱分解を行った後、分解ガスを光学ミラー式露点計に導き分解ガス

の露点を測定したところ、-79.2℃ であった。実施例 1 と同様にして、アンモニアガス中の水分に換算したところ 1.2 ppm であった。

【0017】実施例 4

予め、実質的に水分を含まない無水窒素ガスを拡散管式水分発生装置に導入し水分含有量 10 ppm の窒素ガスを得、これをフーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR) の 10 m の長光路ガスセルに導き、OH の伸縮振動に基づく 3740 cm⁻¹ 付近の吸光度を測定した。吸光度は、0.0160 と計測され、これにより一点検量線を作成した。一方、実施例 1 で用いた水分 10 ppm のアンモニアガスを、無水アンモニアガスにて希釈し、水分 4 ppm を含むアンモニアガスを調製した。このガスを、0.3 Nl/分 (SV=900 hr⁻¹) の流量で、ルテニウムを 0.5 重量% 担持させた触媒 25 g 均一充填し、850℃ に加熱した触媒槽に導入した。アンモニアの熱分解を行った後、分解ガスをフーリエ変換赤外分光装置の 10 m の長光路ガスセルに導き、OH の伸縮振動に基づく 3740 cm⁻¹ 付近の吸光度を測定したところ、0.0032 と計測された。検量線からその時のガス中水分は 2.0 ppm と定量された。アンモニア分解ガスはその体積が分解前の体積の 2 倍量となるので、アンモニアガス中の水分に換算すると 4.0 ppm となり、供試ガスの水分とよい一致をみた。

【0018】比較例 1

実施例 1 で用いた水分 10 ppm のアンモニアガスを、0.1 Nl/min (SV=300 hr⁻¹) の流量で、ニッケルを 10 重量% 担持させた触媒 25 g を均一充填し、950℃ に加熱した触媒槽に導入した。アンモニアの熱分解を行った後、分解ガスを光学ミラー式露点計に導き分解ガスの露点を測定したところ、-20℃ 以上であった。実施例 1 と同様にして、アンモニアガス中の水分に換算したところ 2000 ppm 以上であった。

【0019】

【発明の効果】本発明は、0.1~10 ppm 程度の微量水分を含有するアンモニアガスを、貴金属触媒を用いて熱分解し、分解混合ガス中の水分を測定するので、微量水分を高い精度で測定することができる。

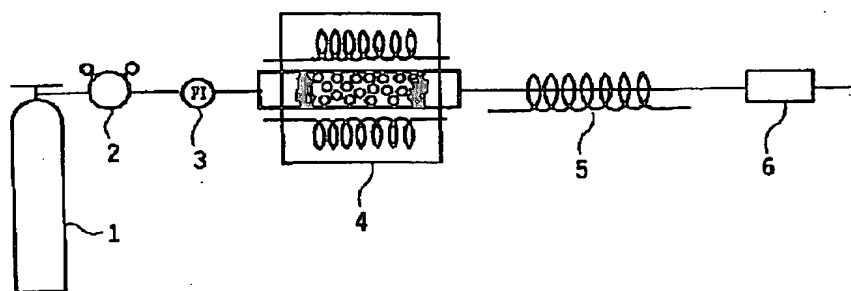
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の微量水分の測定方法の概略図。

【符号の説明】

- 1 アンモニアガスボンベ
- 2 減圧弁
- 3 流量指示計
- 4 触媒槽
- 5 冷却装置
- 6 水分測定装置

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 6 月 2 6 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、微量水分を含むアンモニアガスを、貴金属触媒を用いて熱分解し、窒素と水素と水分とからなる分解混合ガスとし、前記分解混合ガス中の水分を測定するところにある。貴金属触媒は、本来実質的に酸化物を含むことがないため、上記ニッケル系触媒を用いた場合のように水素還元により水分を生成することがなく、アンモニアガス中に含まれている微量水分のみを測定することができる。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】実施例 4

予め、実質的に水分を含まない無水窒素ガスを拡散管式水分発生装置に導入し水分含有量 10 ppm の窒素ガスを得、これをフーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR) の 10 m の長光路ガスセルに導き、OH の伸縮振動に基づく 3740 cm^{-1} 付近の吸光度を測定した。吸光度は、0.0160 と計測され、これにより一点検量線を作成した。一方、実施例 1 で用いた水分 10 ppm のアンモニアガスを、無水アンモニアガスにて希釈し、水分 4 ppm を含むアンモニアガスを調製した。このガスを、 0.3 Nl/min ($SV=900\text{ h}^{-1}$) の流量で、ルテニウムを 0.5 重量%担持させた触媒 25 g 均一充填し、 850°C に加熱した触媒槽に導入した。アンモニアの熱分解を行った後、分解ガスをフーリエ変換赤外分光装置の 10 m の長光路ガスセルに導き、OH の伸縮振動に基づく 3740 cm^{-1} 付近の吸光度を測定したところ、0.0032 と計測された。検量線からその時のガス中水分は 2.0 ppm と定量された。アンモニア分解ガスはその体積が分解前の体積の 2 倍量となるので、アンモニアガス中の水分に換算すると 4.0 ppm となり、供試ガスの水分とよい一致をみた。